

Abstract of JP 52-76397 A

001831554

WPI Acc No: 1977-52550Y/197730

Light sensitive compsn. for printing plates - contg. soluble resin and polycondensate formed from alkylol derivs. of (thio)urea and alkylol (meth)acrylamide

Patent Assignee: TOKYO OHKA KOGYO CO LTD (TOKQ)

Number of Countries: 005 Number of Patents: 007

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Week
DE 2658299	A	19770721	197730 B
JP 52076397	A	19770627	197732
FR 2336706	A	19770826	197743
GB 1521389	A	19780816	197833
DE 2658299	B	19780928	197840
JP 79003790	B	19790227	197912
US 4209581	A	19800624	198028

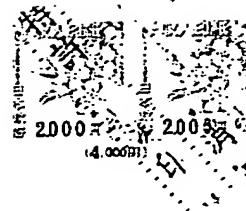
Priority Applications (No Type Date) : JP 75152976 A 19751222

Abstract (Basic) : DE 2658299 A

The soluble, light-sensitive resin compsn. contains (A) a soluble resin, (B) a polycondensate of an alkylol or alkylated alkylol deriv. of (thio)urea with an N-alkylol (meth)acrylamide, or a graft prod. of an N-alkylol (meth)acrylamide on a linear polycondensate of (thio)urea with HCHO, and (C) a photo-sensitiser.

The resins are compatable with other soluble resins. The printing plates can be developed by washing with an alcohol.

Pref. (A) are polyvinyl alcohol (derivs.), polyvinyl ether, hydroxy(m) ethyl cellulose, hydroxypropyl cellulose, alkyds, polyethylene oxides, polyvinylpyrrolidone, polyacrylic acids and their Na salts, maleic acid copolymers, and soluble polyamides. The amt. is pref. 100 pts. wt. (B) may be prep'd. by reacting the (thio)urea deriv. and the (meth)acrylamide deriv., in soln. or in the melt, at 75-90 degrees C, in presence of a polymerisation inhibitor and a catalyst. In a further process, 1 mole of (thio)urea is reacted with 1-2 moles of HCHO to give a polycondensate, onto which the N-alkylol (meth)acrylamide is grafted. In both processes, the molar ratio of urea deriv:amide deriv. is 2:1-1:4. The compsn. contains 1-200 pts. wt. of (B).



特 許 願 (特許法第38條ただし書)
(規定による特許出願)

昭和50年12月22日

特許庁長官 紫藤英雄殿

1. 発明の名称 水溶性型感光性樹脂の製造方法

特許請求の範囲に記載された発明の数 2
2. 発明者 東京都大田区西六郷2丁目54番地2

高 栗 博 (ほか2名)

3. 特許出願人 神奈川県川崎市中原区中原150番地
東京応化工業株式会社

4. 代理人 代表者 尚井繁正

〒104 東京都中央区銀座6丁目4番5号 土屋ビル5階
(7182) 弁理士 阿形 明
電話 (571) 9920番

5. 添付書類の目録

明細書	1通
図面	1通
願書副本	1通
委任状	1通
出願審査請求書	1通



50 152976

方 式

審査

柳原

明 細 書

1. 発明の名称 水溶性型感光性樹脂の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 尿素又はチオ尿素のアルキロール誘導体あるいはアルキル化アルキロール誘導体と、N-アルキロールアクリルアミド又はN-アルキロールメタクリルアミドとを、酸又はそのアンモニウム塩の存在下で縮合重合させ、必要に応じ補助成分を添加することを特徴とする水溶性型感光性樹脂の製造方法。

(2) 尿素又はチオ尿素とホルムアルデヒドとを反応させて線状縮合重合物を形成させ、次いでこれにN-アルキロールアクリルアミド又はN-アルキロールメタクリルアミドを酸又はそのアンモニウム塩の存在下でグラフト化反応させ、必要に応じ補助成分を添加することを特徴とする水溶性型感光性樹脂の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、感光性樹脂版の材料として好適な新規水溶性型感光性樹脂の製造方法に関するも

⑯ 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 52-76397

⑬公開日 昭52.(1977) 6.27

⑭特願昭 50-152976

⑮出願日 昭50.(1975) 12.22

審査請求 未請求 (全6頁)

府内整理番号

6714 45
6906 27
7438 48

⑯日本分類

26(6)CC 103 A1 25(1)A29	⑮Int. Cl. C08G 1/21 22/1 G03C 1/17/1
-------------------------------	--

識別
記号

のである。さらに詳しくいえば、本発明は、各種の水溶性樹脂に対し、優れた相溶性を有し、しかも実質的に他の物質を含まない水だけで洗い出すことができ、簡単な操作で高い硬度をもつ印刷厚版を形成しうる、水溶性型感光性樹脂の製造方法に関するものである。

これまで使用されている感光性樹脂を、画像形成のための洗い出液の種類から分類すると、アルコール可溶性型、アルカリ可溶性型、水溶性型の3種に大別される。この中でアルカリ可溶性型のものは、洗い出液の濃度、温度などのコントロールが厄介な上に、使用済の露液の処理に対し特別な配慮を必要とするなどの欠点があり、またアルコール可溶性型のものは、操作の際に引火、火災のおそれがあり作業場や使用装置に防爆のための設備を施さなければならないなどの欠点がある。これに対し、水溶性型のものは、洗い出液の管理が容易である、作業環境を良好に維持しうる、火災等の危険性もない、特別な設備を必要としないなどの利点があ

るため、最も好ましいとされている。

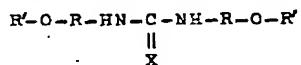
従来、この水溶性型感光性樹脂としては、ポリビニルアルコールとアクリルアミド類と光増感剤からなる組成物(特公昭39-25941号)、ポリビニルアルコールのグラフト化物と感光剤からなる組成物(特公昭44-28275号)、ポリビニルアルコールを不飽和カルボン酸又はそのハライドでエステル化して得られる感光性化合物(特公昭48-6962号)などが、さらに、スクリーン印刷の分野では、ポリビニルアルコールとジアゾニウム塩やテトラゾニウム塩の組合せが知られている。また、ポリビニルアルコール以外の水溶性樹脂としては、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸又はそのナトリウム塩、セルロース又はその誘導体、ポリビニルエーテル、ポリビニルビロリドンなどが知られている。

しかしながら、ポリビニルアルコールに光反応性の基を導入することは、耐水性、耐薬品性及び硬度の向上をもたらすが、現像性を低下さ

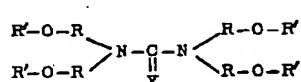
(3)

素のアルキロール誘導体あるいはアルキル化アルキロール誘導体と、N-アルキロールアクリルアミド又はN-アルキロールメタクリルアミドとを、酸又はそのアンモニウム塩の存在下で重縮合させるか、あるいは尿素又はチオ尿素とホルムアルデヒドとを反応させて線状縮合物を形成させ、次いでこれにN-アルキロールアクリルアミド又はN-アルキロールメタクリルアミドを酸又はそのアンモニウム塩の存在下でグラフト化反応させることにより、感光性樹脂版の材料として好適な光硬化可能な水溶性樹脂を得ることができる。

本発明で用いられる尿素又はチオ尿素のアルキロール誘導体又はアルキル化アルキロール誘導体は、一般式



又は



(8)

せる上に、ポリマーを反応体とすることに起因する反応条件の選定、精製方法の困難という欠点を伴う。また、ポリビニルアルコール又はその誘導体を感光剤と組合せて用いるものは、一般に従来の感光剤すなわち重合性二重結合を有する化合物が、ポリビニルアルコールとの相溶性に問題があるため十分な硬度、耐水性を有する版が得られにくいという欠点をもつている。

本発明者らは、これら従来の水溶性型感光性樹脂のもつ欠点を克服し、十分な硬度、耐水性を有し、しかも現像性がすぐれている光硬化可能な水溶性樹脂を開発するために、試験研究を重ねた結果、尿素又はチオ尿素のアルキロール誘導体又はアルキル化アルキロール誘導体からなる単位とN-アルキロールアクリルアミド又はN-アルキロールメタクリルアミドからなる単位を含む重縮合体を形成させることによりその目的を達成しうることを見出し、この知見に基いて本発明をなすに至つた。

すなわち、本発明によれば、尿素又はチオ尿

(4)

で表わされる。この式中のXは酸素原子又は硫黄原子であり、Rはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、イソブチレン基のようなアルキレン基であり、R'は水素原子又はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソブチル基のようなアルキル基である。

また、N-アルキロールアクリルアミド及びN-アルキロールメタクリルアミドのアルキロール基としてはメチロール、エチロール、プロピロール、ブチロール、イソブチロールなどをあげることができる。

本発明方法の重縮合あるいはグラフト化反応に用いる酸触媒としては、塩酸、硫酸、リン酸のような無機酸、ギ酸、シニウ酸、酒石酸のような有機カルボン酸、パラトルエンスルホン酸、スルフアミン酸及びこれらのアンモニウム塩をあげることができる。

本発明方法を好適に実施するには、尿素又はチオ尿素の誘導体とN-アルキロールアクリルアミド又はN-アルキロールメタクリルアミド

と触媒と熱重合禁止剤例えばメチルハイドロキノンとを、水又は有機溶媒中に溶解し、75～90℃で1～3時間かきまぜながら加熱する。この際、所望ならば溶媒を用いることなく溶融反応させることもできる。このようにして得られる縮合重合物は、前記した尿素成分とアクリルアミド成分との使用割合を変化させることにより、反応性及び樹脂の物性を変え、板材の硬度、柔軟性を適当に調節することができる。

尿素樹脂製造の場合のように、通常アルキロール尿素に酸触媒を添加し加熱すれば、これが縮合重合を起し、メチレン結合やジメチレンエーテル結合により三次元化し、不溶不融の物質となると考えられるが、本発明により得られる縮合重合物は、酸及び熱に対して安定であるという特性をもつてゐる。

さらに別の実施態様によれば、常法に従つて尿素又はチオ尿素とホルムアルデヒドとを水溶液中で反応させ、先ず線状初期縮合重合物を形成し、これが不溶不融となる前段階において、

(7)

成物の活性成分として好適である。

すなわち、(A)既知の水溶性樹脂100重量部当り、(B)本発明で得られる縮合重合物又はグラフト化物10～200重量部と、(C)光増感剤0.2～10重量部と、(D)熱重合禁止剤0.01～5重量部を加え、よく混合して調製した水溶性感光性樹脂組成物は、所定の製版後に硬度及び耐水性のすぐれた感光性樹脂版を与える。

この際、(A)成分として用いられる水溶性樹脂の例には、ポリビニルアルコール及びその誘導体、ポリビニルエーテル、ヒドロキシメチセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロビルセルロース、水溶性アルキド樹脂、ポリエチレンオキシド、ポリビニルビロリドン、ポリアクリル酸及びそのナトリウム塩、スルホネート基をもつ水溶性ナイロン、マレイイン酸共重合体などがある。

また、(C)成分として用いられる光増感剤の例には、ベンゾフエノン及びその誘導体、ベンゾイン及びその誘導体、イオウ化合物、リボフラ

N-メチロールアクリルアミドを加えることにより尿素樹脂の三次元化をおさえN-メチロールアクリルアミドを尿素樹脂主鎖に付加結合させ、感光性樹脂を得ることができる。このような方法において製造した化合物は酸もしくはそのアンモニウム塩の存在下において75～90℃で5～6時間加熱かくはんを行つても不溶化しなかつたが、N-メチロールアクリルアミドを加えなかつた場合は、10分前後で不溶化した。

本発明方法により得られる縮合重合物は、その赤外吸収スペクトルが3400cm⁻¹、3000cm⁻¹、1680cm⁻¹、1540cm⁻¹、1380cm⁻¹、1100cm⁻¹、1020cm⁻¹、780cm⁻¹、に尿素樹脂の特性吸収と、800cm⁻¹、にアクリルアミドメチル基の特性吸収を示すことから、尿素樹脂主鎖の末端基及び主鎖中のイミノ基にN-メチロールアクリルアミドが結合しているものであると考えられる。

前記のようにして得られる縮合重合物又はグラフト化物は光不溶化性であり、感光性樹脂組

(8)

ビン、硝酸ウラニル、ハロゲン化合物、光還元性色素などがある。

次に(D)成分の熱重合禁止剤としては、フエノール誘導体、ハイドロキノン誘導体、ベンゾキノン誘導体、銅化合物、ニトロソ化合物などが用いられる。

このような感光性樹脂組成物は、これを画像形成処理したときに、良好な物性をもつ感光性樹脂版を与えるが、さらに物性を改善する目的で、重合性ビニル基を有する架橋剤、例えばアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、トリアクリルホルマール、ジアクリルアミドジメチレンエーテル、メチレンビスアクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロビルアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレートなどのアクリルアミド類やアクリレート類、アクリル酸及びアクリル酸のナトリウム塩、亜鉛塩、カルシウム塩、アルミニウム塩などを加えてもよいし、また慣用の可塑剤例えばポリ

(9)

(10)

ビニルアルコールに対するものとしてエチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ベンタメチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、2,3-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールなどを加えることもできる。

これら可塑剤は、柔軟性を要する直刷り用版に対しては、30~40重量%程度の割合で添加するのが望ましいが、紙型取りのような硬度を要するものに対しては、極力添加を避ける方がよい。

次に実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

実施例 1

水10重量部にメチルハイドロキノン0.025重量部を溶かし、これにジメチロール尿素ジメチルエーテル14.8重量部とN-メチロールアクリルアミド50.5重量部と塩化アンモニウム2重量部を加え、80℃に加熱しながら2時間

(11)

吸収スペクトルは800cm⁻¹で強い吸収を示した。

この例におけるジメチロール尿素ジメチルエーテル7.4重量部の代りに、ジメチロール尿素6.0重量部を用いて、後は全く同様に処理したところ、全く同様の結果が得られた。

実施例 3

ジメチロール尿素1.2重量部とローブタノール7.4重量部とを、5%シニウ酸0.4重量部の存在下で反応させて得たジメチロール尿素ジメチルエーテルに、N-メチロールアクリルアミド2.0重量部とホウ酸アンモニウム1重量部とメチルハイドロキノン0.25重量部と水3重量部とを加え、80℃において2時間かきませた。このようにして得た透明な粘ちよう物質をアセトン中に注加し、沈殿をろ過して除いたのち、ろ液からアセトンを蒸発させ、残留物を減圧乾燥した。このようにして得た粘ちよう物質は、水、アルコール、アセトンに可溶であり、その赤外吸収スペクトルは2860~2960cm⁻¹にブチル基に基く吸収をもつ外、実施

(13)

かきませた。

このようにして、透明で粘ちような糸引性がある縮合重合物を得た。このものをアセトン1000重量部中に加え、激しくかきませながら再沈殿させ、沈殿物をろ過し減圧乾燥して白色樹脂110重量部を得た。このものは、水、アルコールに可溶で、アセトンに不溶であり、その赤外吸収スペクトルは800cm⁻¹、で強い吸収を示した。

実施例 2

水10重量部にメチルハイドロキノン0.025重量部を溶かし、これにジメチロール尿素ジメチルエーテル7.4重量部、N-メチロールアクリルアミド2.02重量部、塩化アンモニウム2重量部を加えて80℃に加熱し、2時間かきませた。次いでこの反応混合物をアセトン1000重量部中に注加し、沈殿物をろ過して除いた。

ろ液を蒸留してアセトンを除くと、粘ちようなポリマー状縮合物を得た。このものは、水、アルコール及びアセトンに可溶で、その赤外吸

(12)

例2の生成物とほとんど同じ吸収を示した。

実施例 4

ジメチロール尿素3.0重量部とN-メチロールアクリルアミド37.1重量部と水10重量部とメチルハイドロキノン0.1重量部とシニウ酸アンモニウム1重量部とを混合し、水浴中で80℃に加熱し、かきませることにより縮合を行わせた。この間、1.5時間で透明粘ちような化合物となり、2.0時間で白色泥状となつた。これをアセトンから再沈殿させたものの赤外吸収スペクトルは、3200, 1250, 1180及び1025cm⁻¹に吸収を示した。

実施例 5

チオ尿素と尿素との等モル混合物とホルムアルデヒドとの初期共縮合重合物6.4重量部に、水10重量部とN-メチロールアクリルアミド2.02重量部とプロピオン酸アンモニウム2重量部を加え、かきませながら2時間80℃に加熱して粘ちようなグラフト化縮合重合物を得た。

応用例 1

-628-

(14)

実施例2で得た総合重合物10重量部と、重合度500、けん化度8.6~8.9モル%のポリビニルアルキール10重量部と、アントラキノン-2,7-ジスルホン酸ナトリウム0.135重量部とを、水浴中で90℃にて加熱溶解し、かきませることによつて感光性樹脂組成物を調製した。

このようにして得た組成物を、クロムめつきを施した平滑な銅板上に流延し1夜乾燥することにより、層厚0.7mmの感光層を形成させた。この際、樹脂中及び表面において、結晶の析出や油状物の滲み出しが全然みられなかつた。次に、この感光層を剥離し、乾燥面に接着剤を塗布してアルミニウム板に貼付し、これを窒素気流中に1夜放置し、ガス置換したのち製版テストに供した。

すなわち、感光層上にテスト用ネガを重ね、東芝製FL20B型ケミカルランプから24mmの位置に置き、2分、4分、6分、8分又は10分の露光時間でそれぞれ真空密着焼付けを行

(15)

1週間で完全に白濁した。また、結晶析出前の感光層を用いて前記と同様の製版テストを行つたところ、洗い出液による版の膨潤が著しく2~4分間露光のものは7.0μ独立線が剥離し、6~10分間露光のものは「よたり」を生じた。20.0μ独立点では2~4分間の露光のものは剥離し、6分間露光のものはからうじてアルミニウム板に付着している状態であつた。

このことより、総合重合を行わずに、単に原料を混合しただけでは印刷版の製造に適しないことがわかる。

応用例 2

実施例1で得た総合重合物を用い、応用例と全く同様にして感光層を形成させ、製版テストを行つたところ、7.0μ独立線については4分以上の露光のものが、また20.0μ独立点については2分以上の露光のものが良好な結果を示したが、ショア- D硬度は6.8度で応用例1のものよりもやや柔軟であつた。

応用例 3

(17)

つた。次いで、スプレー式洗い出機を用い、スプレー圧2.7kg/cm²、液温25℃において水により4.5分間現像処理した。

その結果、2分露光では7.0μ独立線に「よたり」を生じたが、4分露光以上ではそのようなことはなく、良好な画線を形成した。この場合のショルダー角度は6°であつた。

また、20.0μ独立点は2分露光でも明確に形成された。このようにして洗い出した原板を6分間後露光処理したものは、ショア- D硬度7.5度をもち、インキ転移性は極めて良好であつた。これをさらに140℃で5分間熱処理すると硬度は8.8度向上し、15版の紙型取りが可能であつた。

この例において、総合重合物10重量部の代りにジメチロール尿素ジメチルエーテル2.6重量部と2-メチロールアクリルアミド7.4重量部を用いて組成物を調製し、これをクロムめつき銅板上に流延して感光層を形成したところ、この感光層は3日目より結晶を析出しあつた。

(16)

実施例2で得た総合重合物15.0重量部、2.0%ポリアクリルアミド水溶液50.0重量部、アントラキノン-2,7-ジスルホン酸ナトリウム0.109重量部を応用例1と同様に混合して感光性樹脂組成物を調製した。

この組成物をクロムめつき銅板上に流延したが、1夜送風乾燥後も、まだべたつきが残つた。次にこの表面を1.0mm厚のポリエスチルフィルムでおおい、保存及び露光製版テストを行つた。この結果、保存中に相分離は認められず、長期間にわたり均一に保たれた。

画像形成露光はポリエスチルフィルムの上にネガを重ね、応用例1と同様にして真空密着焼付して行つた。露光処理後、ポリエスチルフィルムを剥がし、2分間水で洗い出した。その結果、7.0μ独立線は、6分間露光以上では「よたり」を生ぜず、20.0μ独立点は4分間露光以上で良好であつた。後露光後の硬度は、ショア- D硬度で7.0度であつた。

応用例 4

(18)

実施例2で得た結合重合物1.0重量部と、ヒドロキシプロピルセルロース1.0重量部と、アントラキノン-2,6-ジスルホン酸ナトリウム0.135重量部と、メチルハイドロキノン0.1重量部と、水1.0重量部とを応用例1と同様にして混合し、感光性樹脂組成物を調製した。

この組成物を用い、応用例1と同様にして感光層を形成させたところ、相分離は認められず均一層が保たれたが、透明性はやや低かつた。70μ独立線について、8分間以上の露光のものは「よたり」が認められず、200μ独立点は4分間露光で形成された。この感光層の後露光後の硬度は67度であつた。

応用例 5

実施例3で得た化合物を用いて応用例1と同様にして感光性樹脂組成物を調製し、これにより応用例1と同様にして感光層を形成させた。この製版テストの結果は、後露光後の硬度が70

(19)

6. 前記以外の発明者

神奈川県横浜市緑区竹山1丁目6番地5
1608棟825号

青 山 後 身

神奈川県川崎市高津区野川3748番地8
中 根 久

応用例 6

実施例4で得た結合重合物を用い応用例1と同様にして感光性樹脂組成物を調製し、これにより感光層を形成させた。この感光層は、応用例1のものよりも透明性が劣つていた。製版テストの結果は、6分間以上の露光で70μ独立線に「よたり」が認められず、200μ独立点は4分間露光で形成された。この感光層の後露光後の硬度は67度であつた。

応用例 7

実施例5で得たグラフト化物を用い、応用例1と同様にして感光性樹脂組成物を調製し、さらに感光層を形成させて製版テストを行つたところ、70μ独立線及び200μ独立点とともに2分の露光で良好な結果を与えた。また後露光後の硬度は78度であつた。

特許出願人 東京応化工業株式会社

代理人 阿形明

(20)

特許法第17条の2による補正の掲載

昭和50年特許願第 152976号(特開昭
52-76397号 昭和52年6月27日
発行公開特許公報 52-764号掲載)につ
いては特許法第17条の2による補正があったので
下記の通り掲載する。

庁内整理番号	日本分類
6714 45	2605C4
6906 27	103 B1
7438 48	2501A29

手続補正書

昭和52年1月25日

特許庁長官
特許官署
特許出願人 犀谷 善二 殿

1. 事件の表示

昭和50年 特許願 第152976号

2. 発明の名称
水溶性型感光性樹脂の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

東京応化工業株式会社

氏 名

代表者 向井繁正

4. 代理人

〒104 東京都中央区銀座6丁目4番5号 土屋ビル5階

(7182) 弁理士 阿形 明
電話 (571) 9920番5. 補正命令の日付
自 発特許庁
52.11.26
出願第二類

6. 補正により増加する発明の数 0

7. 補正の対象
明細書の発明の詳細な説明の欄

8. 補正の内容

明細書第2ページ第5行目の「印刷厚版」を、
「印刷原版」に訂正します。